

PROCESS FOR RECOVERING POLYMERS FROM ORGANIC SOLUTIONS

Patent number: FR2078683
Publication date: 1971-11-05
Inventor: CLEMENTI A
Applicant: SNAM PROGETTI
Classification:
- international: **C08C2/06; C08F10/00; C08C2/00; C08F10/00;** (IPC1-7): C08D13/00; C08J1/00
- european: C08C2/06; C08F10/00
Application number: FR19710005299 19710217
Priority number(s): IT19700020745 19700218

Also published as:

 US3772262 (A1)
 SU620213 (A1)
 NL7102190 (A)
 LU62619 (A)
 GB1284045 (A)

more >>

Report a data error here

Abstract not available for FR2078683

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 17 février 1971, à 10 h 40 mn.
Date de la décision de délivrance..... 11 octobre 1971.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 44 du 5-11-1971.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. C 08 d 13/00//C 08 j 1/00.

⑦① Déposant : Société dite : SNAM PROGETTI S.P.A., résidant en Italie.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Propriété Industrielle et Développement, P.I.D., 57, rue des Mathurins,
Paris (8). Représentée par Marc Blanc.

⑤④ Procédé pour récupérer des polymères contenus dans des solutions organiques.

⑦② Invention de : Anacleto Clementi.

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée en Italie le 18 février 1970,
n. 20.745 A/70 au nom de la demanderesse.*

La présente invention a pour objet un procédé de récupération de polymères à partir de leurs solutions organiques .

Un des problèmes les plus importants dans la production de polymères caoutchouteux en solution est celui de l'élimination du solvant du polymère caoutchouteux .

Le solvant est constitué dans presque tous les cas par un hydrocarbure ou une fraction hydrocarbonée ayant un intervalle de température d'ébullition étroit . Son élimination doit être la plus complète possible du fait que l'étape ultérieure de finition et de séchage peut présenter de sérieux inconvénients .

L'opération s'effectue généralement par entraînement du solvant à la vapeur vive , laissant , par là-même , en suspension aqueuse le polymère, débarrassé de solvant , et , sous forme de particules .

Ce principe simple présente des difficultés d'application dues aux caractéristiques des polymères caoutchouteux tels que le polybutadiène , le polyisoprène et les terpolymères .

Pour empêcher que le solvant ne reste occlus dans les particules qui se séparent au cours du processus d'élimination du solvant et pour rendre plus aisée l'opération de transfert de la suspension vers des étapes ultérieures de manipulation , il est nécessaire que les particules soient petites , tandis que , d'autre part , pour que la filtration des particules soit facile , celles-ci ne doivent pas être plus petites qu'une certaine taille .

Pour chaque polymère , selon le procédé de polymérisation utilisé , la viscosité MOONEY , la concentration de la solution polymérique et le solvant utilisés , il y a une combinaison appropriée de conditions opératoires qui permettent de travailler dans les conditions les plus faciles .

Comme milieu coopérant à l'opération on utilise souvent un agent dispersant qui , en solution aqueuse , en agissant sur la tension de surface , permet de mouiller les particules par l'eau , même si elles sont incluses dans de grandes quantités de solvant , et de limiter leur tendance à s'agglomérer .

Le type d'agitation et les proportions entre caoutchouc , solvant et eau ont une influence considérable sur l'opération .

Comme la polymérisation s'effectue avec une grande dilution

du polymère , les quantités de solvant à éliminer sont élevées comparativement au polymère produit et, par suite , les consommations de vapeur effectent grandement le coût de production .

5 Pour limiter ces consommations , on préconise, dans certains brevets , d'utiliser le principe connu de l'évaporation à effet multiple, modifié de manière appropriée .

On élimine le solvant du polymère suivant des procédés classiques en deux étages , dans lesquels les températures et les pressions sont différentes , de manière à utiliser la vapeur produite dans les étages
10 à températures et pressions plus élevées , comme moyen d'entraînement dans les étages à températures et pressions plus basses .

Ces procédés , spécialement lorsqu'ils s'appliquent aux polymères ayant une forte tendance à s'agglomérer , tels que le polyisoprène, présentent une telle difficulté de mise en oeuvre , que l'appropriation
15 de l'évaporation à effet multiple est compromise .

En fait , si l'on veut obtenir un polymère qui peut être facilement transféré d'un étage au suivant , il est nécessaire que la quasi-totalité du solvant soit éliminée dans le premier étage; ce qui constitue une limite économique du procédé .

20 Un autre fait , encore , a une importance économique dans l'application de l'évaporation à effet multiple . Puisque l'on obtient du premier étage de la vapeur qui est condensée , pour éviter des complications de l'installation , cet étage ne doit pas fonctionner à des pressions inférieures à la pression atmosphérique .

25 Le second étage , par conséquent , doit fonctionner à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et il se produit une perte de charge pendant l'évacuation du polymère vers le dispositif de filtration , qui s'effectue à la pression atmosphérique .

L'eau bouillante contenant la suspension , est , par suite ,
30 durant l'opération de filtration , soumise à une détente (flash) qui entraîne la perte de chaleur sensible correspondant à l'intervalle des températures d'ébullition de l'eau aux deux pressions , cette perte étant de l'ordre de 200 à 300 Kcal/Kg de polymère .

Selon une autre méthode déjà connue dans la technique , on
35 prévoit que le mélange réactionnel et l'eau sont mélangés sous agitation vigoureuse à une pression comprise entre 7 et 35 Kg / cm² , cette pression

étant suffisante pour maintenir le mélange à l'état liquide à la température de fonctionnement , de la chaleur indirecte étant en même temps fournie au mélange pour qu'il atteigne une température comprise entre 38 et 93°C .

Alors le mélange est soumis à une détente (flash) jusqu'à
5 des valeurs de pression relative entre 0 et 1 Kg / cm² ; de cette manière le solvant , en même temps que de petites quantités de monomère n'ayant pas réagi , est éliminé de la zone de flash , tandis que le résidu est constitué essentiellement d'eau et de particules de polymères .

Il est évident que le flash a pour objet d'éliminer le sol-
10 vant du mélange .

Dans le procédé selon la présente invention on opère avec deux réacteurs à des pressions décroissantes dans la direction de l'écoulement de la solution polymérique .

Cette solution polymérique , avec de l'eau , alimente le
15 premier étage , muni d'un agitateur ; on alimente le premier étage, après compression également, par un courant de vapeur contenant un peu de solvant provenant du second étage . Du sommet de la première colonne d'extraction , on retire un courant de vapeur , de solvant et de monomère n'ayant pas réagi , ce courant étant dirigé vers l'appareil de récupération du solvant ;
20 une suspension d'eau , de polymère , de faibles quantités de solvant et de monomère n'ayant pas réagi , sort du fond et , compte tenu du fait que la pression dans le premier appareil d'extraction est supérieure à celle du second , elle s'écoule spontanément en passant par une vanne de détente .

De cette manière il se produit un flash dans le second appa-
25 reil d'extraction , qui est aussi alimenté en vapeur , de l'extérieur ; cette vapeur ayant pour objet d'éliminer plus complètement le solvant du polymère .

Un courant de vapeur et de solvant quitte le sommet du second
appareil d'extraction , cette vapeur , après compression thermique , ser-
30 vant à alimenter , comme moyen d'extraction , le fond du premier appareil d'extraction ; on soutire du fond un mélange d'eau et de polymère à envoyer aux étages de traitement suivants .

Pour ce qui est des conditions opératoires dans le premier
appareil d'extraction , on a une température comprise entre 90 et 180°C ,
35 de préférence entre 100°C et 130°C et une pression absolue comprise entre 1 et 5 Kg / cm² , de préférence entre 2 et 3,2 Kg/ cm² .

Dans le second appareil d'extraction règne une température de 80 à 140°C , de préférence comprise entre 100 et 120°C et des pressions inférieures de 1 à 2 Kg/ cm² à celles prévalant dans le premier appareil d'extraction .

5 Les différences et les avantages du procédé selon la présente invention , ressortent clairement de la comparaison avec les méthodes citées , déjà connues dans la technique .

Comparativement ^à la première méthode citée selon laquelle on utilise le principe de l'effet multiple , les principales différences sont :

- 10 1/ - Les pressions de fonctionnement dans l'appareil d'extraction décroissent dans la direction de l'écoulement des particules de polymère .
- 2/ - L'élimination d'une pompe pour le transfert des particules d'un appareil d'extraction à l'autre ;
- 15 3/ - La présence d'une opération de compression thermique ;

Quant à la seconde méthode citée , déjà connue dans la technique , elle comprend un premier étage de chauffage indirect à haute pression, suivi d'un flash qui provoque l'enlèvement de la plus grande part du solvant ; dans ce but , la chute de pression est importante ; dans le

20 procédé selon la présente invention , le chauffage est direct et , dans le premier étage , la plus grande part du solvant est extraite ; la différence de pression entre les deux étages fait s'écouler spontanément le polymère , ce qui évite l'emploi de moyens de transfert .

Le flash se produisant dans le second appareil d'extraction ,

25 quand déjà la plus grande partie du solvant a été éliminée , sert dans le simple but de permettre une récupération thermique .

Ces différences conduisent aux avantages particuliers du procédé selon la présente invention ; en fait , les conditions de fonctionnement des deux extracteurs permettent de réaliser l'écoulement naturel

30 des particules de polymère d'un extracteur à l'autre , ce qui évite ainsi une opération de pompage .

Ceci constitue un élément d'importance particulière puisque , dans une installation , et en particulier dans le cas du cis - polyisoprène, l'opération de pompage ne peut être réalisée puisque le polymère , même s'il

35 contient de faibles quantités de solvant , comme celui qui sort du premier extracteur , s'avère très collant , en sorte que les particules , en s'agglomérant , obstruent les passages des pompes , rendant impossible le

procédé d'extraction dans son entier .

De plus , par suite du fait que les particules passent d'un extracteur à pression plus élevée à un extracteur à pression plus faible , il a été possible d'introduire un étage de flash qui permet une récupération thermique par thermocompression , ce qui affecte favorablement l'économie de l'installation .

Par le procédé selon l'invention , il est possible de récupérer des polymères à partir de différents types de solutions polymériques .

Ces polymères peuvent être obtenus par réaction de monomères de même type ou de monomères de types différents , en particulier les diènes conjugués ayant de 4 à 8 atomes de carbone .

Les diènes conjugués que l'on peut utiliser sont , par exemple :

- Le 1,3 butadiène , l'isoprène , le 2,3 diméthylbutadiène , le 2 méthoxybutadiène , le 1,3 hexadiène , le 1,3 octadiène etc ...

Ces diènes conjugués peuvent être polymérisés tels quels ou en mélange l'un avec l'autre et/ou avec un ou plusieurs monomères contenant le groupe $\text{CH}_2 = \text{C} <$.

Les co-monomères contenant ce groupe sont : le styrène , l'acrylonitrile , le méthyl acrylate , le méthyl méthacrylate , le chlorure de vinyle , l'éthylène , le propylène , le butène 1 , etc

Les polymères sont préparés en présence de solvants organiques , comprenant : les paraffines , les cyclo-paraffines et les hydrocarbures aromatiques , qui sont comparativement inertes et liquides dans les conditions opératoires .

Ces solvants sont des alcanes de faible poids moléculaire tels que le propane , le butane et le pentane , les paraffines et cyclo-paraffines ayant un poids moléculaire plus élevé comme l'iso-octane , le cyclohexane et le méthylcyclohexane ; les composés aromatiques tels que le benzène , le toluène , et analogues ;

Le procédé selon la présente invention sera maintenant illustrée par la description suivante , non limitative .

Les Figures 1 et 2 montrent deux modes de réalisation possibles du procédé de la présente invention : dans la figure 1 la vapeur d'eau quittant le second extracteur est comprimée au moyen d'un éjecteur ; dans la figure 2 la compression s'effectue au moyen d'un compresseur .

En se référant à la figure 1 , la solution polymérique pénètre

par le conduit 1 dans l'extracteur 3 muni de l'agitateur 15 . L'extracteur 3 est également alimenté par les conduits 2 et 12 , respectivement en eau et en vapeur . Cette vapeur est celle qui sort de l'extracteur 7 mélangée avec de la vapeur vive provenant de l'extérieur .

5 Un courant de vapeur , de solvant et de monomère n'ayant pas réagi , d'où le solvant est récupéré , quitte le sommet de l'extracteur 3 par la conduite 4 ; un mélange d'eau , de particules de polymères et le reste du solvant non éliminé , est évacué par le fond .

Du fait de la pression plus élevée prévalant dans l'extracteur 10 3 par rapport à l'extracteur 7 , le mélange s'écoule spontanément et , avant de pénétrer dans l'extracteur 7 , il est soumis à une décompression en traversant la vanne 6 . De cette manière il se produit un flash dans l'extracteur 7 pourvu également d'un agitateur 16 et alimenté par la canalisation 10 en vapeur vive pour l'extraction .

15 Du fond de 7 , à travers la canalisation 9 , on retire un mélange d'eau et de particules de polymère débarrassé de solvant ; ce mélange est envoyé à des étapes classiques de filtration ; la vapeur avec les dernières traces de solvant quitte le sommet de l'extracteur par la canalisation 8 .

Cette vapeur , dans un des modes de réalisation de la présente invention , est comprimée dans un éjecteur 11 , en utilisant comme fluide 20 moteur de la vapeur vive amenée de l'extérieur par la canalisation 17 .

Dans ce cas , la vapeur vive fraîche nécessaire à l'extraction est fournie en partie à l'extracteur 7 et en partie à l'extracteur 3 , et agit , par suite , comme fluide moteur .

25 Le mélange de vapeur quittant l'éjecteur 11 se trouve à la même pression que l'extracteur 3 , auquel parvient le mélange à travers le conduit 12 .

Dans la figure 2 , la référence 11 indique un compresseur remplaçant l'éjecteur .

30 Dans ce cas , la vapeur vive pour l'extraction est fournie entièrement à l'extracteur 7 à travers le conduit 10 .

Dans l'instrumentation représentée à la figure 1 , un organe 13 contrôlant la température à l'intérieur de l'extracteur 3 , régule au moyen de la vanne 14 le flux de vapeur vive alimentant l'extracteur 7 ; de 35 cette manière la température de l'extracteur 3 est réglée à la valeur désirée par la quantité de vapeur alimentant l'extracteur 7 .

L'organe 19 , de contrôle de pression , régule la valeur de la pression dans l'extracteur 7 , au moyen de la vanne 18 , changeant par là le flux du fluide - moteur dans l'éjecteur 11 .

5 Dans la figure 2 les seules modifications de l'instrumentation sont celles qui concernent l'organe de régulation 20 , lié à l'organe de détection 19 . Cet élément 20 régule la vitesse du compresseur 11 , en changeant le débit de sortie de l'extracteur 7 .

- E X E M P L E -

10 En se référant au schéma de la figure 3 on donnera maintenant un exemple non limitatif de mise en oeuvre de la récupération de polymères à partir d'une solution organique en utilisant le procédé selon la présente invention .

COURANT	F L U I D E S	DEBIT Kg/H	T° C	P.atm.
15	1 Solvant-monomère n'ayant pas réagi	25,200	25	2.2
	Polymère	3,737	25	2.2
	Eau	630	25	2.2
20	2 Eau	25,820	80	2.2
	3 ---	---	106	2.2
	4 Solvant - monomère n'ayant pas réagi	415	106	2.2
25	Polymère	3,737	106	2.2
	Eau	33,774	106	2.2
	5 Monomère n'ayant pas réagi - solvant	65	99	1.2
30	Polymère	3,737	99	1.2
	Eau	33,374	99	1.2
	Vapeur	400	99	1.2
	Vapeur de solvant-monomère n'ayant pas réagi	350	99	1.2
	6 ---	---	102	1.2
	7 Vapeur	15,000	180	5.5
	8 Vapeur de solvant-monomère n'ayant pas réagi	396	102	1.2
	Vapeur	15,207	102	1.2
	9 Solvant	19	102	1.2
	Polymère	3,737	102	1.2
	Eau	33,567	102	1.2

71 05299

8

2078683

COURANT	F L U I D E	DEBIT Kg/H	T°C	P.atm
10	Vapeur de solvant - monomère n'ayant pas réagi	25,181	106	2.2
	Vapeur	7,883	106	2.2

- R E V E N D I C A T I O N S :

- 1/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , caractérisé en ce que la solution polymérique à traiter est envoyée dans un premier extracteur , alimenté en même temps en eau et chauffé par de la vapeur d'eau , en ce que l'on soutire de celui-ci un mélange de vapeur et de solvant comme produit de tête , et un mélange de particules de polymère , de solvant et d'eau comme produits de fond ; on soumet ce produit de fond à une détente avant son introduction dans un second extracteur où la pression est inférieure à celle du premier extracteur ; on soutire comme produit de fond du second extracteur , dans lequel est introduite de la vapeur vive , un mélange de particules de polymères et d'eau , on envoie ce mélange à une étape de filtration classique tandis que l'on obtient comme produit de tête , un mélange de vapeur et de solvant .
- 2/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon la revendication 1 , caractérisé en ce que les vapeurs sortant du second extracteur sont soumises à une thermocompression avant de servir à alimenter le fond du premier extracteur .
- 3/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon la revendication 1 caractérisé en ce que les pressions de fonctionnement des extracteurs diminuent dans le sens de l'écoulement des particules de polymères .
- 4/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon l'une des revendications précédentes , caractérisé en ce que l'effluent du premier extracteur constitué d'eau , de polymère et de traces de solvant , est soumis à une opération de détente à l'entrée du second extracteur .
- 5/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon l'une des revendications précédentes , caractérisé en ce que le premier extracteur fonctionne à des températures comprises entre 90 et 150°C , de préférence entre 100 et 130°C , et sous des pressions absolues comprises entre 1 et 5 Kg/cm² , de préférence entre 2 et 3,2 Kg/cm² .
- 6/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon l'une des revendications précédentes,

caractérisé en ce que le second extracteur fonctionne à des températures comprises entre 80 et 140°C , de préférence entre 100 et 120°C , la pression étant inférieure de 1 à 2 Kg/cm² à celle prévalant dans le premier extracteur.

7/ - Procédé de récupération de polymères à partir de solutions organiques les contenant , selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'opération de thermocompression peut être effectuée au moyen , soit d'un éjecteur , soit d'un compresseur , la vapeur nécessaire à l'opération d'extraction étant , dans le premier cas , fournie en partie au second extracteur et en partie au premier et agissant , de cette manière , comme fluide moteur .

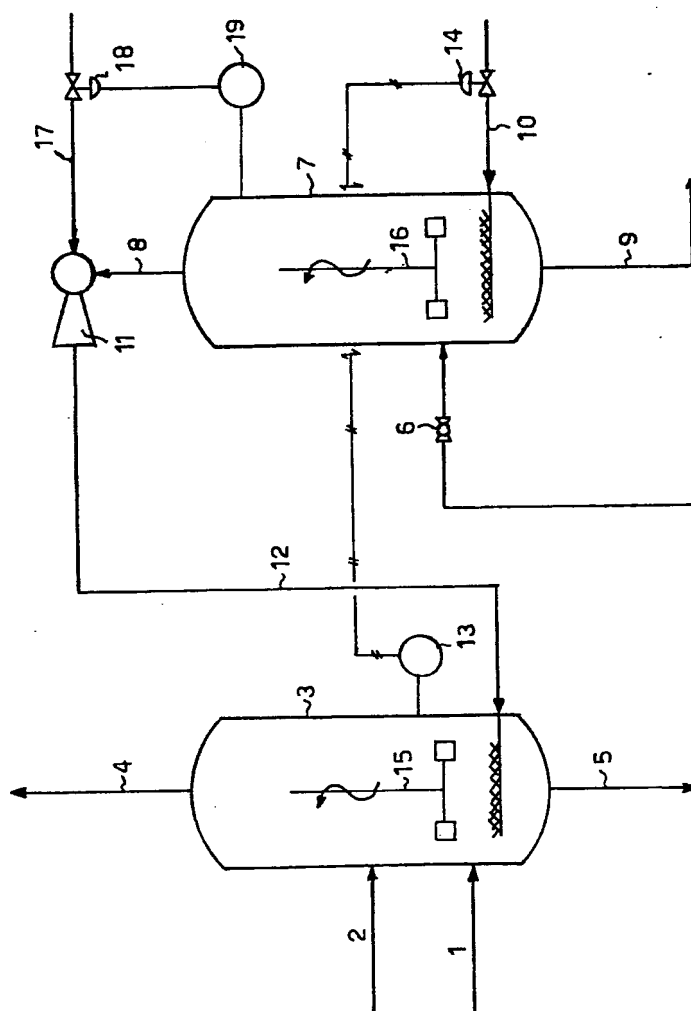


FIG. 1

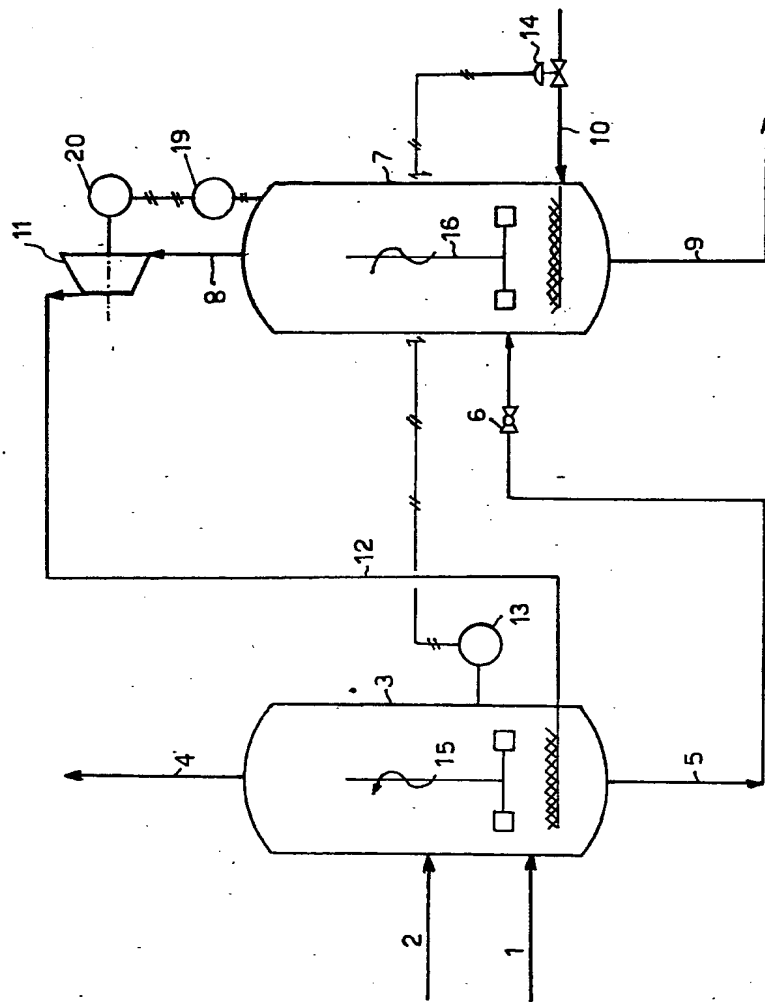


FIG. 2

PL. III/3

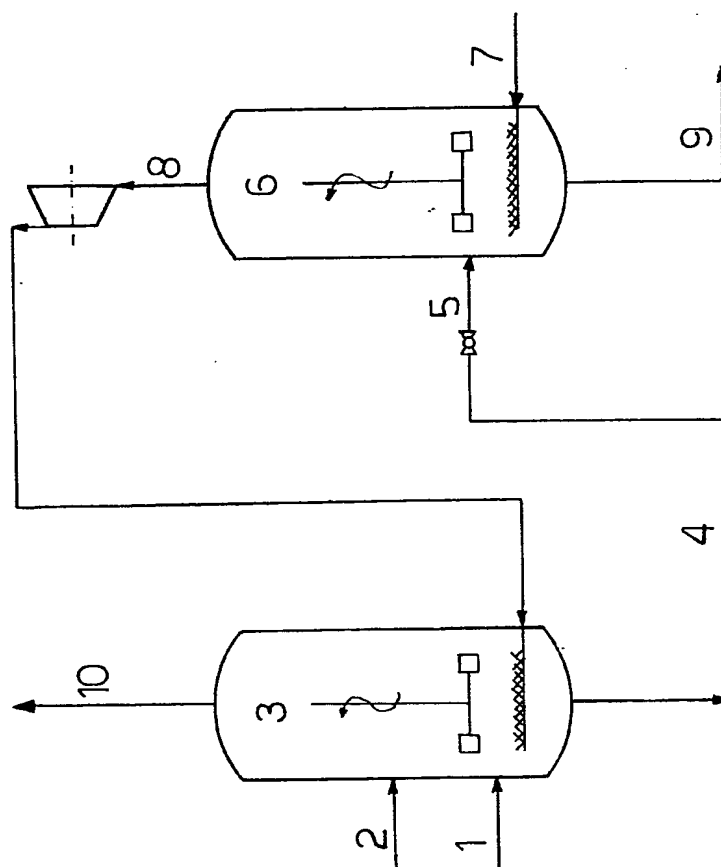


FIG. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)